

Conn. U.S. 6,881,356

A standard linear barcode consisting of vertical black bars of varying widths on a white background.

B2

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 40 551 A 1**

⑤ Int. Cl.⁷:
C 14 C 3/20
C 08 G 14/08

②1 Aktenzeichen: 101 40 551.0
②2 Anmeldetag: 17. 8. 2001
④3 Offenlegungstag: 27. 2. 2003

⑦ Anmelder:

74 Vertreter:
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165
Mannheim

72 Erfinder: Pabst, Gunther, Dr., 68165 Mannheim, DE; Wolf, Gerhard, Dr., 68775 Ketsch, DE; Kast, Jürgen, Dr., 67459 Böhl-Iggelheim, DE; Werner, Jürgen, Dr., 67098 Bad Dürkheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54) Verfahren zur Herstellung sulfonhaltiger Gerbstoffe

55) Verfahren zur Herstellung einer Lösung sulfonhaltiger Gerbstoffe, bei dem man

- a) eine Komponente A herstellt, indem man
 - a1) Phenol mit konzentrierter Schwefelsäure, mit Oleum eines SO₃-Gehaltes von 20 bis 65 Gew.-% oder mit einem Gemisch aus Schwefelsäure und Oleum eines SO₃-Gehaltes von 20 bis 65 Gew.-%, wobei das Molverhältnis Schwefelgesamtäure, gerechnet als SO₃, zu Phenol von 0,7 : 1 bis 1,5 : 1 beträgt, bei einer Temperatur von 100 bis 180°C zu einem Gemisch, enthaltend Phenolsulfonsäure, Dihydroxydiphenylsulfon und Schwefelsäure, reagieren lässt oder durch Abmischen der einzelnen Komponenten ein entsprechendes Gemisch herstellt,
 - a2) anschließend bei 40 bis 90°C pro Mol vorhandener Phenoleinheiten mit 0,25 bis 4 Mol Harnstoff und mit 0,5 bis 4 Mol eines aliphatischen Aldehyds mit 1 bis 6 C-Atomen kondensiert,
 - a3) gegebenenfalls durch Zugabe einer Base einen pH-Wert von 4 bis 5 einstellt,
- b) eine Komponente B herstellt, indem man
 - b1) Dihydroxydiphenylsulfon mit 0,5 bis 5 Mol eines aliphatischen Aldehyds mit 1 bis 6 C-Atomen und 0,4 bis 2 Mol Natriumsulfit pro Mol Dihydroxydiphenylsulfon bei einer Temperatur von 90 bis 180°C reagieren lässt,
 - b2) gegebenenfalls durch Zugabe von Säure einen pH-Wert von 3,5 bis 5,5 einstellt,
- c) 10 bis 90 Gew.-% Komponente A mit 90 bis 10 Gew.-% Komponente B, wobei die Summe aus A und B 100 Gew.-% ergibt, abmischt und, falls nicht schon in Schritt a3) und b2) erfolgt, den pH-Wert des Gemisches auf 3,5 bis...

DE 10140551 A 1

BUNDESDRUCKEREI 01.03 102 690/667/1

10

DE 101 40 551 A 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Lösung sulfonhaltiger Gerbstoffe, die nach diesem Verfahren erhältliche Lösung selbst, den aus dieser Lösung isolierten sulfonhaltigen Gerbstoff, die Verwendung der Lösung und des sulfonhaltigen Gerbstoffs zum Gerben von Leder, ein Verfahren zum Gerben von Leder sowie das gegerbte Leder selbst.

[0002] Kondensationsprodukte auf Basis von Dihydroxydiphenylsulfon sind zum Beispiel aus DE-B 11 13 457, EP-A 0 245 205, EP-B 0 428 481, US 4,592,940 und EP-B 0 459 168 bekannt und können nach den dort beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

[0003] Gemäß DE-B 11 13 457 werden sulfonierte Phenole, die frei von kondensierten Ringsystemen sind, mit 1 bis 1,5 Mol Harnstoff und 1,7 bis 2,2 Mol Formaldehyd pro Mol des sulfonierten Phenols oder Phenolgemisches umgesetzt und das erhaltene Kondensat mit Phenol und Formaldehyd nachbehandelt.

[0004] EP-A 0 245 205 betrifft eine wässrige Zusammensetzung, enthaltend ein Umsetzungsprodukt aus Phenol und einem Sulfonierungsmittel, wobei das Molverhältnis Phenol : SO_3 1: 1,1-2, 2 beträgt, ein wasserlösliches Alkylamin, Alkanolamin, Alkylendiamin, Polyalkylenpolyamin oder heterocyclisches Amin, ein wasserlösliches Chrom-, Aluminium-, Eisen- oder Zirkoniumgerbesalz und gegebenenfalls ein Alkalimetallsalz der Ethyldiamintetraessigsäure oder eines Pyrophosphates.

[0005] EP-A 0 428 481 offenbart ein Mittel zur Behandlung von Leder und Pelzen, enthaltend als Komponente (A) Formaldehyd-Kondensationsprodukte von 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfonen mit Hydroxyarylsulfonsäuren oder Formaldehyd-Kondensationsprodukte aus Diarylethersulfonsäuren mit 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, und als Komponente (B) ein Polymerisat oder Copolymerisat einer ungesättigten C_3 - C_5 -Mono- oder Dicarbonsäure oder von deren Hydroxyverbindungen.

[0006] US 4,592,940 offenbart ein Verfahren zur schmutzabweisenden Ausrüstung von Nylonteppichen, bei dem diese mit einer wässrigen Lösung eines Kondensationsproduktes von Formaldehyd mit einer Mischung aus Diphenylsulfon und Phenolsulfonsäure behandelt werden.

[0007] EP-A 0 459 168 offenbart Kondensationsprodukte aus Phenolmonosulfonsäuren, Dihydroxydiphenylsulfonen, Harnstoff und Formaldehyd, die dadurch erhältlich sind, dass man

A) Phenol mit konzentrierter Schwefelsäure, mit Oleum oder mit einem Gemisch aus Schwefelsäure und Oleum auf 100 bis 180°C erhitzt, wobei das Molverhältnis von Phenol zu Schwefelgesamtsäure, gerechnet als SO_3 , 1 bis 1,2 : 1 beträgt,

B) anschließend bei 40 bis 90°C pro Mol vorhandener Phenoleinheiten mit 1 bis 2 Mol Formaldehyd und 0,5 bis 1,5 Mol Harnstoff in wässrigem Medium vorkondensiert,

C) das Reaktionsgemisch teilneutralisiert,

D) das teilneutralisierte Reaktionsgemisch pro Mol vorhandener Phenoleinheiten mit 0 bis 0,5 Mol Phenol und pro Mol der danach vorhandenen Phenoleinheiten mit 0,1 bis 0,8 Mol Formaldehyd versetzt,

E) bei 40 bis 90°C nachkondensiert,

F) den pH-Wert des Reaktionsgemisches in den neutralen Bereich verschiebt und

G) anschließend mit einer schwachen Säure ansäuert.

[0008] Die Kondensationsprodukte werden zum Gerben von Tierhäuten verwendet.

[0009] Wie dem Fachmann bekannt ist, zeichnen sich Gerbstoffe, die unter Einsatz von Dihydroxydiphenylsulfon hergestellt werden, durch eine besonders gute Gerbwirkung und dadurch besonders gute Echtheitseigenschaften aus. Beim Einsatz von Gerbstoffen mit hohem DHDPS-Gehalt können jedoch auf Leder auch negative Auswirkungen dieser Gerbwirkung beobachtet werden. So kann eine zu hohe Adstringenz dazu führen, dass der Narben des Leders zu sehr belastet wird und damit einhergehend ein Narbenzug beobachtet wird. Die Belastung des Narbens kann bis zu einem Bruch des Narbens führen, wodurch eine deutliche Qualitätsminderung des Leders verursacht wird. Die oberflächliche Ablagerung stark adstringenter Gerbstoffe führt ferner zu einer verminderten Penetration nicht nur der eingesetzten Gerbstoffe, sondern auch aller weiteren Hilfsmittel. Zudem wird beobachtet, dass die starke Adstringenz sulfonhaltiger Gerbstoffe zu einer starken Bleichwirkung führt, wodurch insbesondere dunkle, intensiv gefärbte Leder nur schwer herstellbar sind.

[0010] Betrachtet man demgegenüber Gerbstoffe mit niedrigem DHDPS-Anteil, so fällt negativ auf, dass deren Gerbwirkung und damit die Stabilisierung der Collagenfaser oftmals zu gering ist. Eine gute Gerbwirkung ist aber bei den so genannten wet white-Ledern wichtig, da hier aufgrund des Fehlens der gerbenden Wirkung des Chroms die Gerbwirkung der eingesetzten synthetischen Gerbstoffe entscheidend ist. In gewissem Umfang lässt sich die Gerbwirkung der synthetischen Gerbstoffe zwar über deren Molekulargewicht steuern, allerdings handelt man sich bei gerbaktiveren, höher molekularen Gerbstoffen als Nachteil eine verminderte Penetration der Gerbstoffe in den Lederquerschnitt und damit eine unerwünschte oberflächliche Ablagerung der Gerbstoffe ein. Zudem weisen die mit Gerbstoffen mit niedrigem DHDPS-Anteil behandelten Leder in der Regel weniger gute Echtheitseigenschaften auf.

[0011] Aufgabe der Erfindung ist, neue Gerbstoffe mit vorteilhaften Eigenschaften bereitzustellen. Aufgabe der Erfindung ist insbesondere, Gerbstoffe mit guter Gerbwirkung und guter Penetration bereitzustellen, die Leder mit guten Echtheitseigenschaften, Weichheit und Fülle ergeben.

[0012] Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung einer Lösung sulfonhaltiger Gerbstoffe, bei dem man

a) eine Komponente A herstellt, indem man

a1) Phenol mit konzentrierter Schwefelsäure, mit Oleum eines SO_3 -Gehaltes von 20 bis 65 Gew.-% oder mit einem Gemisch aus Schwefelsäure und Oleum eines SO_3 -Gehaltes von 20 bis 65 Gew.-%, wobei das Molverhältnis Schwefelgesamtsäure, gerechnet als SO_3 , zu Phenol von 0,7 : 1 bis 1,5 : 1 beträgt, bei einer Temperatur

DE 101 40 551 A 1

von 100 bis 180°C zu einem Gemisch, enthaltend Phenolsulfonsäure, Dihydroxydiphenylsulfon und Schwefelsäure reagieren lässt, oder durch Abmischen der einzelnen Komponenten ein entsprechendes Gemisch herstellt,

a2) anschließend bei 40 bis 90°C pro Mol vorhandener Phenoleinheiten mit 0,25 bis 4 Mol Harnstoff und mit 0,5 bis 4 Mol eines aliphatischen Aldehyds mit 1 bis 6 C-Atomen kondensiert,

a3) gegebenenfalls durch Zugabe einer Base einen pH-Wert von 4 bis 5 einstellt,

b) eine Komponente B herstellt, indem man

b1) Dihydroxydiphenylsulfon mit 0,5 bis 5 Mol eines aliphatischen Aldehyds mit 1 bis 6 C-Atomen und 0,4 bis 2 Mol Natriumsulfit pro Mol Dihydroxydiphenylsulfon bei einer Temperatur von 90 bis 180°C reagieren lässt,

b2) gegebenenfalls durch Zugabe von Säure einen pH-Wert von 3,5 bis 5,5 einstellt,

c) 10 bis 90 Gew.-% Komponente A mit 90 bis 10 Gew.-% Komponente B, wobei die Summe aus A und B 100 Gew.-% ergibt, abmischt und, falls nicht schon in Schritt a3) und b2) erfolgt, den pH-Wert des Gemisches auf 3,5 bis 5,5 einstellt.

[0013] Überraschenderweise wurde gefunden, dass in Abmischungen von Gerbstoffen mit niedrigem DHDPS-Anteil (Komponente A) mit Gerbstoffen mit hohem DHDPS-Anteil (Komponente B) die gerbende Wirkung der Gerbstoffe mit hohem DHDPS-Anteil erhalten bleibt, gleichzeitig jedoch eine gute Penetration der Gerbstoffmischung erreicht wird. Dadurch wird ein oberflächliches Ablagern des Gerbstoffes auf dem Leder vermieden. Hierdurch ergeben sich zum einen erhebliche Vorteile bezüglich der Färbung. Die Oberfläche wird intensiver und dunkler gefärbt, und gleichzeitig wird eine gute Durchfärbung des Lederquerschnitts erreicht. Hierdurch lassen sich Einsparungen beim eingesetzten Farbstoff erzielen, wodurch auch die Wirtschaftlichkeit verbessert wird. Zum anderen wird ein Narbenzug oder ein Narbenplatten des Leders verhindert, und die Gleichmäßigkeit des Millbruchs wird verbessert.

[0014] Obwohl das erfindungsgemäße Verfahren von an sich bekannten Ausgangsmaterialien zur Herstellung sulfonhaltiger Gerbstoffe ausgeht, führt die neue Reaktionsfolge und das neue Mengenverhältnis der Ausgangsmaterialien zu Produkten mit verbesserten anwendungstechnischen Eigenschaften. Gegenstand der Erfindung sind damit auch die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Lösungen sulfonhaltiger Gerbstoffe sowie die daraus isolierbaren sulfonsäurehaltigen Gerbstoffe selbst.

[0015] Die bei der Herstellung der Komponente A und der Komponente B eingesetzten aliphatischen Aldehyde weisen im allgemeinen 1 bis 6, bevorzugt 1 bis 4 und besonders bevorzugt 1 oder 2 C-Atome auf. Insbesondere wird als aliphatischer Aldehyd Formaldehyd eingesetzt, üblicherweise in Form einer wässrigen Lösung, beispielsweise in Form einer 30 gew.-%igen wässrigen Lösung.

[0016] Bei der Herstellung der Komponente A wird Phenol mit konzentrierter Schwefelsäure, vorzugsweise 96 gew.-%ig, und/oder Oleum eines SO₃-Gehaltes von 20 bis 65 Gew.-% bei 100 bis 180°C über einen Zeitraum von im allgemeinen 1 bis 10, vorzugsweise 3 bis 6 Stunden reagieren gelassen, wobei das Molverhältnis Schwefelgesamtsäure, gerechnet als 503, zu Phenol von 0,7 : 1 bis 1,5 : 1, bevorzugt von 0,8 : 1 bis 1,2 : 1, besonders bevorzugt von 0,9 : 1 bis 1,1 : 1 und insbesondere 1 : 1 beträgt. Hierbei werden Phenolmonosulfonsäure und Dihydroxydiphenylsulfone (4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Isomere) gebildet. Dariüber hinaus werden in untergeordneten Mengen Nebenprodukte wie höhere Kondensationsprodukte aus SO₃ und Phenol (Trimere, Tetramere) gebildet. Selbstverständlich kann anstelle der in situ-Sulfonierung auch ein entsprechend zusammengesetztes Phenolmonosulfonsäure/Dihydroxydiphenylsulfon-/Schwefelsäure-Gemisch durch Abmischen der entsprechenden Komponenten hergestellt werden.

[0017] Die genaue Zusammensetzung des in Schritt a1) erhaltenen Reaktionsgemisches kann beispielsweise durch Hochdruckflüssigchromatographie ermittelt werden. Die Menge an in situ gebildeten Dihydroxydiphenylsulfonen wird insbesondere durch die Reaktionstemperatur sowie durch den Gehalt der Reaktionsmischung an SO₃ beeinflusst. Vorzugsweise wird mit Oleum eines SO₃-Gehaltes von 20 bis 32 Gew.-% bei einer Temperatur von 150 bis 180°C umgesetzt. Zur Herstellung der auf 100 bis 180°C zu erhitzenen Mischung aus Phenol und konzentrierter Schwefelsäure und/oder Oleum werden zweckmäßigerweise die Säuren kontinuierlich in ein auf ca. 60°C erwärmtes Phenol getropft, wobei eine Erwärmung auf ca. 90 bis 100°C erfolgt. Die Temperatur kann gegebenenfalls durch Kühlung reguliert werden.

[0018] In einem sich anschließenden Schritt a2) wird das Gemisch aus Phenolsulfonsäure, Dihydroxydiphenylsulfon und Schwefelsäure bei 40 bis 90°C, beispielsweise bei ca. 80°C, mit 0,25 bis 4 Mol, bevorzugt 0,4 bis 0,8 Mol Harnstoff und 0,5 bis 4 Mol, bevorzugt 0,75 bis 1,5 Mol eines aliphatischen Aldehyds, insbesondere Formaldehyd, pro Mol vorhandener Phenoleinheiten kondensiert. Üblicherweise wird Harnstoff als wässrige Lösung, beispielsweise als 68 gew.-%ige wässrige Lösung, zugegeben und danach der Aldehyd über einen Zeitraum von im allgemeinen 0,25 bis 8, bevorzugt 0,25 bis 2 Stunden zudosiert.

[0019] Anschließend kann in einem Schritt a3) ein pH-Wert von 3,5 bis 5,5, bevorzugt von 4 bis 5, besonders bevorzugt von 4,3 bis 4,8 und insbesondere von 4,4 bis 4,6 eingestellt werden. Die Einstellung des pH-Wertes kann durch Zugabe einer handelsüblichen Base, wie Alkalimetallhydroxid oder Ammoniak, erfolgen. Es kann auch zunächst durch Zugabe einer Base neutralisiert werden und anschließend durch Zugabe einer schwachen Säure, beispielsweise Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure oder Zitronensäure ein pH-Wert von 3,5 bis 5,5 eingestellt werden.

[0020] Die so hergestellte Komponente A enthält im allgemeinen 2 bis 30, bevorzugt 5 bis 15 Gew.-% Dihydroxydiphenylsulfon in freier oder gebundener Form, bezogen auf das Trockengewicht.

[0021] Bei der Herstellung der Komponente B wird in einem Schritt b1) Dihydroxydiphenylsulfon mit 0,5 bis 5 Mol, bevorzugt 1 bis 1,4 Mol, besonders bevorzugt 1,1 bis 1,3 Mol und insbesondere ca. 1,2 Mol eines aliphatischen Aldehyds, insbesondere Formaldehyd, pro Mol Dihydroxydiphenylsulfon und 0,4 bis 2 Mol, bevorzugt 0,5 bis 0,8 Mol, insbesondere 0,6 bis 0,7 Mol Natriumsulfit pro Mol Dihydroxydiphenylsulfon bei einer Temperatur von 90 bis 180°C umgesetzt. Die Reaktion wird üblicherweise in wässriger Lösung unter Druck durchgeführt. Dabei werden beispielsweise Dihydroxydiphenylsulfon und Formaldehyd in Form ihrer wässrigen Lösungen sowie festes Natriumsulfit in einen

DE 101 40 551 A 1

Druckreaktor gegeben und die Mischung auf 115°C erwärmt. Nach Anspringen der Reaktion steigt die Temperatur auf ca. 150 bis 160°C und der Druck auf ca. 4 bis 5 bar. Im allgemeinen dauert die Umsetzung 2 bis 10 Stunden. Unter Dihydroxydiphenylsulfon im Sinne dieser Erfindung wird das 4,4'-Isomere verstanden. Dieses kann auch als technisches Dihydroxydiphenylsulfon, d. h. im Gemisch mit ca. 10-15 Gew.-% des 2,4'-Isomeren und 0 bis 5 Gew.-% p-Phenolsulfonsäure, eingesetzt werden.

[0022] In einem Schritt b2) kann anschließend der pH-Wert der Komponente B auf 3,5 bis 5,5, bevorzugt 4 bis 5, besonders bevorzugt 4,3 bis 4,8 und insbesondere 4,4 bis 4,6 eingestellt werden. Der pH-Wert kann durch Zugabe von Säure wie Schwefelsäure, Ameisensäure oder Essigsäure eingestellt werden.

[0023] Im allgemeinen beträgt der Gehalt der Komponente B an Dihydroxydiphenylsulfon in freier oder gebundener Form von 30 bis 100 Gew.-%, bevorzugt von 40 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von 45 bis 55 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht.

[0024] In einem Schritt c) werden 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 70 Gew.-% der Komponente A mit 90 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 80 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 70 bis 30 Gew.-% der Komponente B, wobei die Summe aus A und B 100 Gew.-% ergibt, abgemischt. Falls die Einstellung des pH-Wertes nicht bereits schon in den Komponenten A und B erfolgt ist, erfolgt sie nun in dem Gemisch aus A und B unter Verwendung der oben genannten Säuren bzw. Basen.

[0025] Die so erhaltene Lösung der sulfonhaltigen Gerbstoffe kann direkt als Gerbmittel verwendet werden. Es ist jedoch auch möglich, den sulfonhaltigen Gerbstoff aus dieser Lösung zu isolieren. Die Isolierung kann in an sich bekannter Weise erfolgen, beispielsweise durch Ausfällen des Gerbstoffs durch Zusatz einer wassermischbaren Flüssigkeit, in der sich der Gerbstoff nicht löst, oder vorzugsweise durch Verdampfen des flüssigen Reaktionsmediums, beispielsweise durch Sprühtrocknung. Die Isolierung des Gerbstoffs erfolgt üblicherweise zum Zwecke des Versands. Vor der Anwendung wird der feste sulfonhaltige Gerbstoff wieder in Wasser aufgelöst.

[0026] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Lösungen und der daraus isolierbaren sulfonhaltigen Gerbstoffe zum Gerben von Leder.

[0027] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zum Gerben von Leder, bei dem das Leder mit einer wässrigen Lösung des erfindungsgemäßen sulfonhaltigen Gerbstoffs behandelt wird. Bei der Anwendung können handelsübliche Dispergiermittel, insbesondere anionische Dispergiermittel, und/oder handelsübliche synthetische, polymere und/oder vegetabilische Gerbstoffe mitverwendet werden. Dadurch lassen sich besondere Effekte auf dem behandelten Leder erzeugen.

[0028] Im Hinblick auf die neue Kombination vorteilhafter Eigenschaften der unter Verwendung der erfindungsgemäßen Gerbstoffe behandelten Leder sind auch die behandelten Leder selbst ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

[0029] Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

35

Beispiel 1

Herstellung der Komponente A

[0030] 40 kmol auf 60°C erwärmtes Phenol werden innerhalb von einer Stunde mit 40 kmol Oleum mit einem SO₃-Gehalt von 24 Gew.-% versetzt. Die erhaltene Mischung wird auf 160°C erwärmt und 4 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird auf 80°C abkühlen gelassen und es werden 25 kmol Harnstoff als 68 gew.-%ige wässrige Lösung eingerührt und danach innerhalb von 1½ Stunden 40 kmol Formaldehyd als 30 gew.-%ige wässrige Lösung zudosiert. Das erhaltene Gemisch wird anschließend mit ca. 34 kmol NaOH in Form einer 50 gew.-%igen wässrigen Lösung versetzt, wobei sich ein pH-Wert von 4,5 einstellt.

[0031] Der Gehalt an Dihydroxydiphenylsulfon beträgt 10 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht.

Beispiel 2

50

Herstellung der Komponente B

[0032] In einem Druckreaktor werden 10 kmol technisches Dihydroxydiphenylsulfon (enthaltend 80 Gew.-% des 4,4'-Isomeren und ca. 10 bis 15 Gew.-% des 2,4'-Isomeren sowie geringe Mengen p-Phenolsulfonsäure) als 60 gew.-%ige wässrige Lösung vorgelegt und 12 kmol Formaldehyd als 30 gew.-%ige wässrige Lösung sowie 6,5 kmol festes Natriumsulfid zugefügt. Der Druckreaktor wird verschlossen und die Mischung auf 115°C erwärmt.

[0033] Anschließend steigt die Temperatur auf ca. 150 bis 160°C und der Druck auf 4 bis 5 bar. Nach 3-stündigem Rühren bei 160°C wird die erhaltene Lösung abgekühlt und der pH-Wert durch Zugabe von Ameisensäure auf 4,5 eingestellt.

[0034] Der Gehalt an Dihydroxydiphenylsulfon beträgt 50 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht.

60

Beispiel 3

1 : 1-Mischung aus Komponenten A und B (Produkt C)

[0035] 50 Gewichtsteile der Komponente A, in dem der pH-Wert noch nicht durch Zugabe von Natronlauge eingestellt worden ist, werden mit 50 Gewichtsteilen der Komponente B, in der der pH-Wert noch nicht durch Zugabe von Ameisensäure eingestellt worden ist, gemischt und 4 Stunden lang homogenisiert. Anschließend wird durch Zugabe von Ameisensäure ein pH-Wert von 4,5 eingestellt und das Gemisch mit 5 Gewichtsteilen Wasser verdünnt.

DE 101 40 551 A 1

[0036] Der Gehalt an Dihydroxydiphenylsulfon beträgt 30 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht.

Beispiel 4

Herstellung einer 3 : 7-Mischung aus Komponenten A und B (Produkt D)

5

[0037] Es wird wie in Beispiel 3 verfahren, wobei jedoch 30 Gewichtsteile der Komponente A mit 70 Gewichtsteilen der Komponente B gemischt werden.

[0038] Der Gehalt an Dihydroxydiphenylsulfon beträgt 42 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht.

10

Beispiel 5

Anwendung der Komponenten A und B (Vergleich) und der Produkte C und D (erfindungsgemäß) als Alleingerbstoffe

15

[0039] Die nachfolgenden %-Angaben beziehen sich auf das Blösengewicht.

[0040] Eine betriebsüblich gepickelte Rindblöße (Spaltstärke 3 mm) wird im Gerbfass in 75% Wasser mit 25% Gerbstoff versetzt und bei einem pH-Wert zwischen 3,0 und 4,0 10 Stunden lang in einem betriebsüblichen Walkfass bewegt. Die Flotte wird entfernt, und es wird mit 50% Wasser und 5% eines handelsüblichen Fettungsmittels 60 Minuten lang gewalkt. Anschließend wird mit verdünnter Armeisensäure auf pH 3,2–3,5 eingestellt. Das Leder wird ausgereckt, getrocknet, konditioniert und gestolzt. An dem so behandelten Leder werden die Schrumpftemperatur nach DIN 53 336, die Lichtechnik, die Fülle und die Weichheit geprüft. Lichtechnik, Fülle und Weichheit werden auf einer Skala von 1 = sehr gut bis 5 = sehr schlecht bewertet.

20

[0041] Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 1 zusammengefasst.

25

Tabelle 1

Produkt	Schrumpf-temperatur	Lichtechnik	Fülle	Weichheit
Komponente A	66°C	2.0	4.0	3.0
Komponente B	75°C	3.0	2.0	3.0
Produkt C	74°C	1.5	2.0	2.0
Produkt D	75°C	2.0	2.0	2.5

30

[0042] Die Ergebnisse zeigen, dass mit den Produkten C und D bei sehr guter Gerbwirkung (siehe Schrumpftemperatur) gleichzeitig eine gute Fülle und eine gute Weichheit erreicht wird. Wie dem Fachmann bekannt ist, hängt die Weichheit von der Penetration des Gerbstoffs ab. Das mit Komponente B behandelte Leder zeigte bei mechanischer Beanspruchung einen deutlichen Bruch des Narbens.

40

Beispiel 6

45

Anwendung auf wet blue für Schuhoberleder

[0043] Die nachfolgenden %-Angaben beziehen sich auf das Falzgewicht.

50

[0044] Rindwetblue der Falzstärke 1,5 mm wird betriebsüblich gespült, gewaschen und anschließend in 100% Wasser mit einem Natriumbicarbonat/Natriumformiat-Gemisch auf pH 4,4–4,6 entsäuert. Dann wird in 100% neuer Flotte bei 40°C mit 8% Gerbstoff 90 Minuten lang nachgegerbt, gespült und in 100% Wasser bei 50°C betriebsüblich 20 Minuten lang gefärbt. Anschließend wird mit 5% eines handelsüblichen Fettungsmittels 40 Minuten lang gefettet und mittels Armeisensäure auf pH 3,6 eingestellt. Farbtiefe, Durchfärbung, Weichheit, Fülle und Festnarbigkeit der so behandelten Leder werden auf einer Skala von 1 = sehr gut bis 5 = sehr schlecht bewertet.

55

[0045] Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

Produkt	Farbtiefe	Durchfärbung	Weichheit	Fülle	Festnarbigkeit
Komponente A	2.0	3.5	3.5	4.0	2.0
Komponente B	4.5	3.0	2.5	2.5	3.0
Produkt C	2.5	2.0	2.0	2.5	1.5
Produkt D	3.0	2.5	2.5	2.0	2.0

60

[0046] Wie die Ergebnisse der Tabelle zeigen, sind die Gemische C und D im Hinblick auf die Gesamtheit der bewerteten Eigenschaften den Ausgangskomponenten A und B überlegen. Insbesondere führen sie zu einer guten Durchfärbung.

65

DE 101 40 551 A 1

bung in Kombination mit einer guten Oberflächenfärbung (Farbtiefe). Dies ist überraschend, da die beiden zuletzt genannten Eigenschaften üblicherweise gegenläufig sind. Mit den Mischungen C und D werden ferner eine bessere Fülle und Weichheit als mit den Ausgangskomponenten A und B erreicht.

5

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Lösung sulfonhaltiger Gerbstoffe, bei dem man

a) eine Komponente A herstellt, indem man

10 a1) Phenol mit konzentrierter Schwefelsäure, mit Oleum eines SO_3 -Gehaltes von 20 bis 65 Gew.-% oder mit einem Gemisch aus Schwefelsäure und Oleum eines SO_3 -Gehaltes von 20 bis 65 Gew.-%, wobei das Molverhältnis Schwefelgesamtsäure, gerechnet als SO_3 , zu Phenol von 0,7 : 1 bis 1,5 : 1 beträgt, bei einer Temperatur von 100 bis 180°C zu einem Gemisch enthaltend Phenolsulfosäure, Dihydroxydiphenylsulfon und Schwefelsäure reagieren lässt, oder durch Abmischen der einzelnen Komponenten ein entsprechendes Gemisch herstellt,

15 a2) anschließend bei 40 bis 90°C pro Mol vorhandener Phenoleinheiten mit 0,25 bis 4 Mol Harnstoff und mit 0,5 bis 4 Mol eines aliphatischen Aldehyds mit 1 bis 6 C-Atomen kondensiert,

a3) gegebenenfalls durch Zugabe einer Base einen pH-Wert von 4 bis 5 einstellt,

b) eine Komponente B herstellt, indem man

20 b1) Dihydroxydiphenylsulfon mit 0,5 bis 5 Mol eines aliphatischen Aldehyds mit 1 bis 6 C-Atomen und 0,4 bis 2 Mol Natriumsulfit pro Mol Dihydroxydiphenylsulfon bei einer Temperatur von 90 bis 180°C reagieren lässt,

b2) gegebenenfalls durch Zugabe von Säure einen pH-Wert von 3,5 bis 5,5 einstellt,

25 c) 10 bis 90 Gew.-% Komponente A mit 90 bis 10 Gew.-% Komponente B, wobei die Summe aus A und B 100 Gew.-% ergibt, abmischt und, falls nicht schon in Schritt a3) und b2) erfolgt, den pH-Wert des Gemischs auf 3,5 bis 5,5 einstellt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man in Schritt a1) Phenol mit Oleum eines SO_3 -Gehalts von 20 bis 32 Gew.-% bei einer Temperatur von 150 bis 180°C reagieren lässt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt a1) das Molverhältnis von Schwefelgesamtsäure zu Phenol 0,8 : 1 bis 1,2 : 1 beträgt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt a2) pro Mol vorhandener Phenoleinheiten 0,4 bis 0,8 Mol Harnstoff und 0,75 bis 1,5 Mol Formaldehyd eingesetzt werden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt b1) pro Mol Dihydroxydiphenylsulfon 1 bis 1,4 Mol Formaldehyd und 0,5 bis 0,8 mol Natriumsulfit eingesetzt werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt a3) und b2) oder c) ein pH-Wert von 4,4 bis 4,6 eingestellt wird.

7. Lösung sulfonhaltiger Gerbstoffe, herstellbar nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6.

8. Der aus der Lösung gemäß Anspruch 7 isolierbare Gerbstoff.

9. Verwendung der Lösung gemäß Anspruch 7 oder des sulfonhaltigen Gerbstoffs gemäß Anspruch 8 zum Gerben von Leder.

40 10. Verfahren zum Gerben von Leder, bei dem das Leder mit einer wässrigen Lösung des sulfonhaltigen Gerbstoffs gemäß Anspruch 8 behandelt wird.

11. Gegerbtes Leder, erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 10.

45

50

55

60

65